

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 D21H 17/06, 17/53	A1	(11) 国際公開番号 WO98/03730
		(43) 国際公開日 1998年1月29日(29.01.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02484		(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) 国際出願日 1997年7月17日(17.07.97)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平8/189215 1996年7月18日(18.07.96) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 池田康司(IKEDA, Yasushi)[JP/JP] 高橋広通(TAKAHASHI, Hiromichi)[JP/JP] 宗和利樹(SOWA, Toshiki)[JP/JP] 浜口公司(HAMAGUCHI, Koji)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 古谷 敏, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)		

(54) Title: **BULKING AGENTS FOR PAPER, HIGH-BULKNESS PULP SHEETS, AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF THE SHEETS**

(54) 発明の名称 紙用嵩高剤、高嵩高性パルプシート及び該パルプシートの製造方法

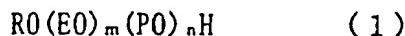
(57) Abstract

Bulking agents for paper enabling the production of bulky pulp sheets without detriment to the strength of paper, which comprise compounds of general formula (1) RO(EO)_m(PO)_nH wherein R is C₆-C₂₂ linear or branched alkyl or alkenyl, or alkylaryl wherein the alkyl has 4 to 20 carbon atoms; E is ethylene; P is propylene; m and n each refer to an average number of molecules added and are a number of 0 to 20 and a number of 0 to 50, respectively; and the EO and PO units may be arranged in block or at random and either of EO and PO may be attached directly to RO.

(57) 要約

紙力を損なうことなく、嵩高いシートを得ることができる、下記一般式(1)

で示される化合物を含有する紙用嵩高剤。



(式中、Rは炭素数6~22の直鎖もしくは分岐のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数4~20のアルキル基を有するアルキルアリール基を示し、Eはエチレン基、Pはプロピレン基を示し、mは平均付加モル数であり、0≤m≤20の範囲の数であり、nは0≤n≤50の範囲の数である。なお、EOとPO付加形式は、ブロック、ランダムのいずれでもよく、又、EOとPOのいずれが先でもよい。)

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シングガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SIK	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シェラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スウェーデン
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドバ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルガリア・ファン	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	JL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴィエトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	L1	リヒテンシュタイン	SD	スードン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

明細書

紙用嵩高剤、高嵩高性パルプシート及び該パルプシートの製造方法

発明の背景

発明の分野

本発明は、パルプ原料を抄紙して得られたシートの嵩高を、紙力を損なうことなく向上させることのできる紙用嵩高剤に関する。

関連技術の記述

近年高品質、例えば印刷適性やボリューム感に優れた紙が求められるようになっている。この印刷適性やボリューム感は紙の嵩高さと密接に関係があり従来より種々の嵩高向上方法が試みられてきた。例えば架橋パルプを用いたり（特開平4－185792号など）、合成纖維との混抄による方法（特開平3－269199号など）である。またパルプ纖維間に無機物等の充填物を満たしたり（特開平3－124895号など）、空隙をもたらすなどの方法（特開平5－230798号など）もある。一方、機械的な面からの改良では、カレンダー処理をソフトにする等のカレンダー処理に改善を施した方法（特開平4－370298号）も報告されてきている。

しかしながら、架橋パルプや合成纖維等の使用はパルプのリサイクルを不可能にしてしまうし、パルプ纖維間に上記のように単に充填物を満たすことや、空隙をもたらすことでは著しく紙力が損なわれる。また機械的な処理においては限界があり、未だ満足のいくものが得られないのが現状である。

又、抄紙時に嵩高剤を添加して紙に嵩高さを付与する方法も知られており、そのような嵩高剤として脂肪酸ポリアミドポリアミン型のものが市販されているが、この化合物では紙力の低下が見られ、満足のゆく性能は得られていない。

発明の開示

発明の概要

本発明者等は上記の問題点に鑑み銳意検討した結果、特定のアルコール及び／又はそのポリオキシアルキレン付加物を抄紙工程においてパルプ原料、例えばパルプスラリーに配合することで、抄紙して得られたシートの紙力を損なうことなく嵩高を向上できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記一般式で示される化合物を含有する紙用嵩高剤を提供するものである。



式中、Rは炭素数6～22の直鎖もしくは分岐のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数4～20のアルキル基を有するアルキルアリール基を示し、Xは同一又は異なった炭素数2～3の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、aは平均付加モル数であり、 $0 \leq a \leq 20$ の範囲の数である。

本発明は、式(1)で示される化合物(1)を少なくとも一種含有する紙用嵩高剤である。



式中、Rは炭素数6～22の直鎖または分岐のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数4～20のアルキル基を有するアルキルアリール基を示し、Eはエチレン基、Pはプロピレン基を示し、m、nは平均付加モル数であり、 $0 \leq m \leq 20$ の範囲の数であり、nは $0 \leq n \leq 50$ の範囲の数である。なお、 $(EO)_m(PO)_n$ は、ブロックまたはランダムのいずれでもよく、EOとPOのいずれが先でもよい。

好ましくは、式(1)中のRが炭素数8～18の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基である。

化合物(1)は、少なくとも二種以上のROHの混合物にEOおよびPOのいずれかまたは双方を付加して得たものも含む。また、ROHのアルコールも含む。

本発明は、上記の化合物(1)とさらに多価アルコール型非イオン界面活性剤の少なくとも一種を含有する紙用嵩高剤組成物をも提供する。

好ましい多価アルコール型非イオン界面活性剤は、糖アルコールのE0（エチレンオキサイド、以下同じ）付加物、その付加物の脂肪酸エステル、糖アルコールの脂肪酸エステル、糖のE0付加物、その付加物の脂肪酸エステル、糖脂肪酸エステル及び油脂のE0付加物から選ばれる少なくとも一種である。特に、糖アルコールのE0付加物の脂肪酸エステルまたは油脂のE0付加物物がよい。

化合物（1）と多価アルコール型非イオン界面活性剤の比率が 5／5～10／0（重量比）であることが好ましく、5／5～99／1（重量比）であることがより好ましい。

本発明は、抄紙工程のいずれかにおいて、上記の嵩高剤または組成物を添加し、当該紙用嵩高剤の無添加製造品に比べて緊度が5%以上低く、且つJIS P 8116により測定された引き裂き強度が無添加製造品の90%以上である高嵩高性パルプシートを製造する製造方法を提供する。またこの方法によって得た高嵩高性パルプシートも含む。さらに、嵩高剤または組成物、水およびパルプ原料を混合し均一なスラリーを得て、抄紙することが好ましい。

上記の嵩高剤または組成物を10～100重量%含む水中乳化物をパルプ原料に混合し均一なスラリーを得て、抄紙することもできる。

嵩高剤組成物においては、 $0 \leq m \leq 2$ および $0 \leq n \leq 50$ であり、化合物（1）と多価アルコール型非イオン界面活性剤の比率が5／5～99／1（重量比）であることが好ましく、さらに、 m および n が零であり、化合物（1）と多価アルコール型非イオン界面活性剤の比率が5／5～99／1（重量比）であることがより好ましい。 $7/3 \sim 95/5$ （重量比）が特によい。

本発明は、嵩高剤または組成物とパルプ紙よりなり、嵩高剤の無添加製造品に比べて緊度が5%以上低く、且つJIS P 8116により測定された引き裂き強度が無添加製造品の90%以上である高嵩高性パルプシートも提供する。

発明の詳細な説明

ここで、紙用嵩高剤とは、同量のパルプ原料を抄紙してシートを得た際に、その坪量が同じでも紙厚を増すことができる（よりシートをバルキーにできる）剤をいう。

上記一般式（1）で表される化合物は、C₆～C₂₂ 高級アルコールやアルキルフェノール等にエチレンオキサイド（EO）、プロピレンオキサイド（PO）等のアルキレンオキサイドを付加したものであるが、本発明では、特にエチレンオキサイドの平均付加モル数mが0≤m≤20の範囲にあるものが使用される。平均付加モル数mは好ましくは0≤m≤10、更に好ましくは0≤m≤5の範囲である。mが20を超えると紙に対する嵩高付与効果が低下する。又、プロピレンオキサイド（PO）の平均付加モル数nは0≤n≤50の範囲にあるものが使用され、好ましくは0≤n≤20の範囲である。nが50を超えても、性能の低下は少ないが、経済的に不利である。

また、一般式（1）中のRは炭素数6～22の直鎖もしくは分岐のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数4～20のアルキル基を有するアルキルアリール基であるが、Rとしては、炭素数8～18の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基が好ましい。Rがアルキル基もしくはアルケニル基の場合、炭素数が6～22の範囲にないと、またアルキルアリール基の場合は炭素数4～20のアルキル基を有するアルキルアリール基でないと、紙に対する嵩高付与効果が低下する。

また、一般式（1）中のE及びPはそれぞれ、炭素数2、3の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、具体的にはエチレン、プロピレンが挙げられる。一般式（1）中の(EO)_m(PO)_n基がポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンの混合形態の場合、C₂H₄O 基とC₃H₆O 基の付加形態はランダムでもブロックでもよい。その場合、好ましくはポリオキシプロピレン基(C₃H₆O基)を全平均付加モル数中の50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上含むものが良い。なお、R基に結合するアルキレンオキシド基は、EO、POのいずれが先であってもよい。

本発明の紙用嵩高剤は、更に多価アルコール型非イオン界面活性剤を含有する

ことが好ましい。前記式(1)の化合物と多価アルコール型非イオン界面活性剤とを併用することにより、本発明の効果を高めることができ、特に上記式(1)で表される化合物が単独で水に溶解しにくく、パルプ原料、例えばパルプやパルプスラリーに均一に混ぜることが困難な場合、例えばEOの付加モル数が2以下さらには0の場合、機械力により分散させることも可能だが、多価アルコール型非イオン界面活性剤により式(1)化合物を乳化状態にして使用するとより効果的である。

多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、糖アルコールのEO付加物もしくはその脂肪酸エステル、糖アルコールの脂肪酸エステル、糖のEO付加物もしくはその脂肪酸エステル、糖脂肪酸エステル及び油脂のEO付加物から選ばれる一種以上が好ましく、更には糖アルコールのEO付加物の脂肪酸エステル、油脂のEO付加物が、特に更にはこれらの併用が好ましい。

(1) 糖アルコール系非イオン界面活性剤

糖アルコール系非イオン界面活性剤としては、糖アルコールのEO付加物、糖アルコールのEO付加物の脂肪酸エステル、糖アルコールの脂肪酸エステルが挙げられる。ここで、多価アルコール型の非イオン界面活性剤を構成する糖アルコールとは、トリオース、テトロース、ペントース、ヘキソース等の单糖類のアルデヒド基、ケトン基を還元して得られるアルコールであり、具体的には、トリオース由来のグリセリン、テトロース由来のエリトリット、トレヒット、ペントース由来のアラビット、リビット、キシリット、ヘキソース由来のソルビット、マンニット、アルトリット、ガラクチット等が挙げられる。糖アルコールのEO付加物は、エーテル型の非イオン界面活性剤であるが、糖アルコール由来のエーテルエステル型の非イオン界面活性剤が更に好ましく、この場合、糖アルコールの一部の水酸基は脂肪酸とエステルを形成する。糖アルコールのEO付加物の脂肪酸エステルを構成する脂肪酸は、炭素数1から24、好ましくは炭素数12～18までの飽和脂肪

酸、不飽和脂肪酸どちらでもよく、更にはオレイン酸が好ましい。また、糖アルコールのエステル置換はモノ、セスキ、ジ、トリ等、エステル置換度は0から全ての-OHが置換されたものまでのどれでもよいが、エステル置換度は1～3が好ましい。また、糖アルコールのEO付加物又はその脂肪酸エステルにおけるEOの平均付加モル数は0～100モル、好ましくは10～50モルである。EO平均付加モル数が0の場合、糖アルコールの脂肪酸エステルとなり、本発明ではこのタイプの非イオン界面活性剤を用いることもできる。本発明に用いる糖アルコール系の非イオン界面活性剤としては、糖アルコールのEO付加物の脂肪酸エステルが好ましく、中でもポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルが最も好ましい。

(2) 糖系非イオン界面活性剤

糖系の非イオン界面活性剤としては、糖のEO付加物、糖のEO付加物の脂肪酸エステル、糖脂肪酸エステルが挙げられる。糖としては、上記糖アルコールで述べたような単糖類の他、しょ糖などの多糖類を用いることができ、糖のEO付加物におけるEO平均付加モル数も同様に、0～100モル、好ましくは10～50モルである。EO平均付加モル数が0の場合、糖脂肪酸エステルとなる。糖脂肪酸エステルとしては、しょ糖脂肪酸エステルが挙げられ、エステルを構成する脂肪酸も上記で述べたものが使用できる。

(3) 油脂のEO付加物

油脂のEO付加物の原料としての油脂の例としては、ヒマシ油、ヤシ油、パーム油、オリーブ油、大豆油、菜種油、アマニ油等の植物油、豚脂、牛脂等の動物油、魚油、これらの硬化油及び半硬化油、及び、これら油脂の精製工程で得られた回収油が挙げられる。これら油脂の中では硬化ヒマシ油が最も好ましい。油脂のEO付加物において、EOの平均付加モル数は5～100モル、好ましくは10～50モルである。

上記のような多価アルコール型非イオン界面活性剤を併用する場合、その比率

は、〔式（1）化合物〕／〔多価アルコール型非イオン界面活性剤〕 = 5 / 5 ~ 99 / 1、好ましくは 7 / 3 ~ 95 / 5（重量比）である。多価アルコール型の非イオン界面活性剤を併用する場合、式（1）化合物と多価アルコール型非イオン界面活性剤の混合物を攪拌しながら水中に加え、工業的には経済的な面から濃度 10 ~ 100 % 程度の乳化物もしくは混合物としたものを使用すればよい。

本発明の嵩高剤を適用できるパルプ原料としては、機械パルプ、化学パルプなどのヴァージンパルプから、各種古紙パルプに至るものまで広くパルプ一般に適用できるものである。また、本発明の嵩高剤の添加場所としては抄紙工程であれば特に限定するものではないが、例えば工場ではレファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加するなど均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。なお、本発明の嵩高剤はパルプ原料に添加後、そのまま抄紙され紙上に残存する。本発明の紙用嵩高剤の添加量は、パルプに対して 0.01 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 5 重量% である。

本発明の紙用嵩高剤を用いて得られたパルプシートは、無添加品に比べて緊度（測定方法は、後述の実施例記載の方法による）が 5 % 以上、好ましくは 7 % 以上低く、且つ JIS P 8116 により測定された引き裂き強度が無添加品の 90 % 以上、好ましくは 95 % 以上であることがより好ましい。

発明の効果

本発明の嵩高剤を添加して抄紙することで、紙力を損なうことなく、嵩高いシートを得ることができる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、例中の部及び % は特記しない限り重量基準である。

実施例 1 ~ 20 及び比較例 1 ~ 6

[パルプ原料]

パルプ原料としては下記に示される古紙パルプ及びヴァージンパルプを用いた。

<古紙パルプ>

古紙パルプは市中回収された原料古紙（新聞紙／チラシ=70／30%）を4cm×4cmに裁断後、一定量を卓上離解機に入れ、その中に温水及び水酸化ナトリウム（対原料）1%、珪酸ソーダ（対原料）3%、30%過酸化水素水（対原料）3%、脱墨剤として、牛脂／グリセリン（1：1）E070モルP010モルブロック付加物（平均付加モル数）0.3%（対原料）を加え、パルプ濃度5%、40℃で10分間離解した。得られたパルプスラリーを40℃にて60分間熟成を行った後、温水を加えてパルプ濃度を1%に希釈し、40℃にて10分間フロテーション処理を行った。フロテーション処理後、水洗、濃度調整を行い1%の脱墨パルプ（DIP）スラリーとして古紙パルプを用意した。このときのDIPのフリーネスは220mlであった。

<ヴァージンパルプ>

ヴァージンパルプはLBKP（広葉樹晒パルプ）を5cm×5cmに裁断後、室温下一定量を叩解機にて離解、そして叩解して1%のLBKPスラリーとしてヴァージンパルプを用意した。この時のLBKPのフリーネスは420mlであった。

[抄紙方法]

次に上記のパルプを、それぞれ1%のパルプスラリーを抄紙後のシートの秤量が60g/m²になるように量り取ってからpHを硫酸バンドで4.5に調整した。それから種々の嵩高向上剤を対パルプ3%添加し、角型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤーで抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、3.5kg/cm²で2分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で1分間乾燥した。乾燥されたシートは20℃、湿度65%の条件で1日間調湿してから紙の嵩高性として紙の緊度、紙力性能として引き裂き強度を測定した。測定値は10回の平均値である。

<評価項目・方法>

・嵩高性（緊度）

調湿されたシートの秤量 (g/m^2) と厚み (mm) を測定し、計算値より緊度 (g/cm^3) を求めた。

計算式：嵩高性（緊度） = (秤量) / (厚み) × 0.001

緊度は絶対値が小さいほど嵩が高く、また緊度の0.02の差は有意差として十分に認識されるものである。

・紙力（引き裂き強度）

調湿されたシートをJIS P 8116（紙及び板紙の引き裂き強さ試験方法）に基づいて測定した。

計算式；引き裂き強度 = A / S × 16

引き裂き強度；(gf)

A；目盛りの読み

S；引き裂き枚数

引き裂き強度は絶対値が大きいほど紙力が強く、また引き裂き強度の20gfの差は有意差として十分に認識されるものである。

表 1

	古紙パルプ		LBKP	
	緊度 (g/cm ³)	引裂強度 (g f)	緊度 (g/cm ³)	引裂強度 (g f)
実施例 1	0.328	430	0.377	490
実施例 2	0.329	435	0.376	500
実施例 3	0.326	425	0.379	490
実施例 4	0.334	420	0.383	485
実施例 5	0.341	430	0.386	480
実施例 6	0.344	410	0.384	490
実施例 7	0.336	420	0.382	500
実施例 8	0.348	410	0.387	485
実施例 9	0.330	430	0.378	495
実施例 10	0.328	440	0.379	505
実施例 11	0.309	415	0.360	475
実施例 12	0.307	410	0.357	470
実施例 13	0.311	410	0.362	470
実施例 14	0.323	415	0.371	480
実施例 15	0.347	420	0.388	485
実施例 16	0.307	410	0.360	465
実施例 17	0.308	410	0.361	470
実施例 18	0.314	415	0.363	475
実施例 19	0.320	420	0.371	470
実施例 20	0.322	425	0.373	475
比較例 1	0.370	450	0.408	500
比較例 2	0.372	430	0.414	490
比較例 3	0.368	435	0.409	480
比較例 4	0.367	425	0.410	505
比較例 5	0.375	430	0.414	490
比較例 6	0.330	280	0.379	345

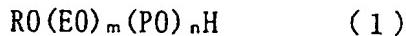
<使用した嵩高向上剤>

- ・実施例1：デシルアルコールEO付加物、
EO_p (EO平均付加モル数、以下同じ) = 1.5 モル
- ・実施例2：ラウリルアルコールEO・P0ブロック付加物、EO_p = 2.0 モル、
P0_p (P0平均付加モル数、以下同じ) = 0.8 モル
- ・実施例3：オクチルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール及び
ミリスチルアルコールの混合物（重量比：8／38／30／24）のEO付
加物、EO_p = 1.2 モル
- ・実施例4：デシルアルコール及びラウリルアルコールの混合物（重量比：60／
40）のEO・P0ランダム付加物、EO_p = 1.6 モル、P0_p = 0.4 モル
- ・実施例5：ドバノールEO付加物、EO_p = 1.0 モル
- ・実施例6：ラウリルアルコールEO・P0ランダム付加物、EO_p = 10.0 モル、P0_p
= 7.5 モル
- ・実施例7：オクチルアルコール、デシルアルコール及びオレイルアルコールの
混合物（重量比：10／60／30）のEO付加物、EO_p = 1.0 モル
- ・実施例8：ノニルフェノールEO付加物、EO_p = 4.8 モル
- ・実施例9：デシルアルコール、ポリオキシエチレン(EO_p=20.0モル) ソルビタ
ントリオレート及びポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(EO_p=30.0モ
ル)の混合物(重量比：80／14／6)
- ・実施例10：(A) デシルアルコール、ラウリルアルコール及びミリスチルアルコ
ールの混合物(重量比：40／30／30) のEOモル付加物(EO_p=1.2)、
(B) ポリオキシエチレン(EO_p=30.0) ソルビタンモノオレート、
及び(C) ポリオキシエチレン(EO_p=25.0) 硬化ヒマシ油の混合物(重
量比：78／14／8)
- ・実施例11：ラウリルアルコール

- ・実施例12：ラウリルアルコール及びミリスチルアルコールの混合物（重量比：50／50）のP0付加物、P0p=5モル
- ・実施例13：ラウリルアルコール、ポリオキシエチレン（E0p=14モル）ソルビタンモノオレート及びポリオキシエチレン（E0p=25モル）硬化ヒマシ油の混合物（重量比：80／14／6）
- ・実施例14：ラウリルアルコール及びミリスチルアルコールの混合物（重量比：70／30）のE0・P0ランダム付加物、E0p=2モル、P0p=5モル
- ・実施例15：ステアリルアルコール
- ・実施例16：ステアリルアルコールP0付加物、P0p=10モル
- ・実施例17：ステアリルアルコールP0付加物、P0p=40モル
- ・実施例18：オレイルアルコール
- ・実施例19：ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール及びポリオキシエチレン（E0p=12モル）ソルビタンモノオレートの混合物（重量比：68／16／16）
- ・実施例20：ラウリルアルコール及びポリオキシエチレン（E0p=25モル）硬化ヒマシ油の混合物（重量比：80／20）
- ・比較例1：1-ブタノール
- ・比較例2：n-プロピルアルコール
- ・比較例3：デシルアルコールE0付加物、E0p=30モル
- ・比較例4：ラウリルアルコールE0・P0ランダム付加物、E0p=30モル、P0p=30モル
- ・比較例5：ブランク（嵩高向上剤無し）
- ・比較例6：市販品嵩高剤「バイボリュームPリキッド」（脂肪酸ポリアミドポリアミン型、バイエル社製）

請求の範囲

1. 下記一般式（1）で示される化合物を含有する紙用嵩高剤。



式中、Rは炭素数6～22の直鎖または分岐のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数4～20のアルキル基を有するアルキルアリール基を示し、Eはエチレン基、Pはプロピレン基を示し、m、nは平均付加モル数であり、 $0 \leq m \leq 20$ の範囲の数であり、nは $0 \leq n \leq 50$ の範囲の数である。なお、 $(EO)_m(PO)_n$ は、ブロックまたはランダムのいずれでもよく、EOとPOのいずれが先でもよい。

2. 式中のRが炭素数8～18の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基である請求項1記載の紙用嵩高剤。

3. 化合物（1）は、少なくとも二種以上のROHの混合物にEOおよびPOのいずれかまたは双方を付加して得た請求項1記載の紙用嵩高剤。

4. 請求項1に記載した化合物（1）とさらに多価アルコール型非イオン界面活性剤の少なくとも一種を含有する紙用嵩高剤組成物。

5. 多価アルコール型非イオン界面活性剤が、糖アルコールのEO（エチレンオキサイド、以下同じ）付加物、その付加物の脂肪酸エステル、糖アルコールの脂肪酸エ斯特ル、糖のEO付加物、その付加物の脂肪酸エ斯特ル、糖脂肪酸エ斯特ル及び油脂のEO付加物から選ばれる少なくとも一種である請求項4に記載した組成物。

6. 多価アルコール型非イオン界面活性剤が糖アルコールのE0付加物の脂肪酸エステルおよび油脂のE0付加物物から選ばれる少なくとも一種である請求項4に記載した組成物。
7. 化合物(1)と多価アルコール型非イオン界面活性剤の比率が5／5～10／0（重量比）である請求項4に記載した組成物。
8. 化合物(1)と多価アルコール型非イオン界面活性剤の比率が5／5～99／1（重量比）である請求項4に記載した組成物。
9. $0 \leq m \leq 2$ であり、化合物(1)と多価アルコール型非イオン界面活性剤の比率が5／5～99／1（重量比）である請求項4に記載した組成物。
10. m および n が零であり、化合物(1)と多価アルコール型非イオン界面活性剤の比率が5／5～99／1（重量比）である請求項4に記載した組成物。
11. 抄紙工程のいずれかにおいて、請求項1および4のいずれかに記載した嵩高剤を添加し、当該紙用嵩高剤の無添加製造品に比べて緊度が5%以上低く、且つJIS P 8116により測定された引き裂き強度が無添加製造品の90%以上である高嵩高性パルプシートの製造方法。
12. 請求項1および4のいずれかに記載した嵩高剤、水およびパルプ原料を混合して均一なスラリーを得て、抄紙する請求項11に記載した製造方法。
13. 請求項1および4のいずれかに記載した嵩高剤を10～100重量%含む

水中乳化物もしくは混合物をパルプ原料に混合し均一なスラリーとし、抄紙する請求項 1 1 に記載した製造方法。

1 4. 請求項 1 1 に記載した方法によって得た高嵩高性パルプシート。

1 5. 請求項 1 および 4 のいずれかに記載した嵩高剤とパルプ紙よりなり、嵩高剤の無添加製造品に比べて緊度が 5 % 以上低く、且つ JIS P 8116により測定された引き裂き強度が無添加製造品の 90 % 以上である高嵩高性パルプシート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ D21H17/06, 17/53

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1911 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	CA, 878981, A (Korsnas-Marma Aktiebolag), August 24, 1971 (24. 08. 71), Full descriptions & DE, 195545, A & FR, 2022542, A	1-3, 11-15 4 - 10
Y A	"Paper and Pulp, Vol. 2 (in Japanese)" edited by Casey, translated by Ohe, issued by Chugai Sangyo Yugen Kaisha, (1984), page 99, left column to page 100, left column	1-3, 11-15 4 - 10
A	JP, 6-21440, B2 (Akzo N.V.), March 23, 1994 (23. 03. 94), Full descriptions & EP, 161443, A & US, 4632730, A	1 - 15
Y	JP, 58-149399, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), September 5, 1983 (05. 09. 83), Full descriptions (Family: none)	1-2, 11-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search September 25, 1997 (25. 09. 97)	Date of mailing of the international search report October 7, 1997 (07. 10. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02484

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A		3 - 10
Y	JP, 1-306693, A (Hakuto Kagaku K.K.), December 11, 1989 (11. 12. 89), Full descriptions (Family: none)	1-2, 11-15
A		3 - 10
A	JP, 48-62683, A (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG.), September 1, 1973 (01. 09. 73), Full descriptions & US, 4009119, A & DE, 2157033, A	1 - 15
Y	JP, 57-136426, A (The Proctor and Gamble Co.), August 23, 1982 (23. 08. 82), Claim 1; page 6, columns 3, 4 & EP, 49924, A & US, 4351699, A	1-3, 11-15
A		4 - 10
Y	US, 4448638, A (James River-Dixie/Norther, Inc.), May 15, 1984 (15. 05. 84), Column 10 (Family: none)	1-3, 11-15
A		4 - 10

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1° D21H 17/06, 17/53

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1° D21H 11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1911-1997年
日本国公開実用新案公報	1971-1997年
日本国登録実用新案公報	1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	CA, 878981, A (KORSNAS-MARMA AKTIEBOLAG), , 24. 8月. 1971 (24. 08. 71), 全文 &DE, 195545, A &FR, 2022542, A	1-3, 11-15 4-10
Y A	CASEY 編集、大江 翻訳「紙およびパルプ 第2巻」、中外産業有限会社 発行、(1984)、第99頁左欄～第100頁左欄	1-3, 11-15 4-10
A	JP, 6-21440, B2 (アクゾ・エヌ・ヴェー), 23. 3月. 1994 (23. 03. 94), 全文 &EP, 161443, A &US, 4632730, A	1-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも
の

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 09. 97

国際調査報告の発送日

07.10.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

門前 浩一

3B 8723

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3320

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y A	JP, 58-149399, A (三菱油化株式会社), 05. 9月. 1983 (05. 09. 83), 全文 (ファミリーなし)	1-2, 11-15 3-10
Y A	JP, 1-306693, A (伯東化学株式会社), 11. 12月. 1989 (11. 12. 89), 全文 (ファミリーなし)	1-2, 11-15 3-10
A	JP, 48-62683, A (バーディッシュ・アニリン・ウント・ソーダ・ファブリック・アクチエングゼルシャフト), 01. 9月. 1973 (01. 09. 73), 全文 &US, 4009119, A &DE, 2157033, A	1-15
Y A	JP, 57-136426, A (ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・エンド・カンパニー), 23. 8月. 1982 (23. 08. 82), 請求項1及び第6頁第3~4欄 &EP, 49924, A &US, 4351699, A	1-3, 11-15 4-10
Y A	US, 4448638, A (JAMES RIVER-DIXIE/NORTHERN INC.), 15. 5月. 1984, (15. 05. 84), 第10欄 (ファミリーなし)	1-3, 11-15 4-10